

HIGH-ZIRCONIA REFRACTORY FOR MELTING

Publication number: JP8277162 (A)

Publication date: 1996-10-22

Inventor(s): ENDO SHIGEO; HIRATA KIMIO; SEO SHOZO

Applicant(s): TOSHIBA MONOFRAX

Classification:


- international: C04B35/48; C04B35/653; C04B35/48; C04B35/622; (IPC1-7): C04B35/48; C04B35/653

- European:

Application number: JP19950104587 19950406

Priority number(s): JP19950104587 19950406

Also published as:

 JP3524629 (B2)

Abstract of **JP 8277162 (A)**

PURPOSE: To obtain a high-zirconia refractory for melting containing prescribed chemical components, not causing surface peeling by thermal expansion in heating, having a composition stable at a high temperature for a long period of time and a high electrical resistance, suitable for a glass melting furnace.;

CONSTITUTION: To an artificial zirconia obtained by desiliconizing zircon sand as a starting raw material, a specified ratio of a powdery raw material such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, BaO, SrO, MgO, etc., is added melted in an arc electric furnace, cast into a mold, embedded in powder of Bayer alumina and annealed to give the objective high-zirconia refractory comprising 85-96wt.% of ZrO<sub>2</sub>, 3-8wt.% of SiO<sub>2</sub>, 0.1-2wt.% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.05-3wt.% of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.05-3wt.% of BaO+SrO+MgO, >=0.05wt.% of Na<sub>2</sub>O, 0.05-1wt.% of Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O, <=0.2wt.% of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and <=0.3wt.% of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> and having <=80MPa residual stress and <=50MPa compression strength.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-277162

(43)公開日 平成8年(1996)10月22日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B	35/48		C 0 4 B 35/48	A
	35/653		35/60	A

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 24 頁)

(21)出願番号 特願平7-104587

(22)出願日 平成7年(1995)4月6日

(71)出願人 000221236  
東芝モノフラックス株式会社  
東京都中央区日本橋久松町四番四号 糸重ビル

(72)発明者 遠藤 茂男  
東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重ビル 東芝モノフラックス株式会社内

(72)発明者 平田 公男  
東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重ビル 東芝モノフラックス株式会社内

(72)発明者 瀬尾 省三  
東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重ビル 東芝モノフラックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 田辺 徹

(54)【発明の名称】 高ジルコニア溶融耐火物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 ガラス溶解炉に適した高ジルコニア溶融耐火物の提供。

【構成】  $ZrO_2$  の含有量が85～96重量%であり、 $SiO_2$  の含有量が3～8重量%であり、 $Al_2O_3$  の含有量が0.1～2重量%であり、 $B_2O_3$  の含有量が0.05～3重量%であり、 $BaO$ と $SrO$ と $MgO$ の含有量が合わせて0.05～3重量%であり、 $Na_2O$ の含有量が0.05重量%以上であり、かつ $Na_2O$ と $K_2O$ の含有量が合わせて0.05～1重量%であり、 $P_2O_5$  の含有量が0.2重量%以下であり、 $Fe_2O_3$  と $TiO_2$  の含有量が合わせて0.3重量%以下であることを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物と、化学成分として、 $ZrO_2$  の含有量が90～95重量%であり、 $SiO_2$  の含有量が3～5.5重量%であり、 $Al_2O_3$  の含有量が0.1～1.5重量%であり、 $B_2O_3$  の含有量が0.05～2重量%である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学成分として、 $ZrO_2$  の含有量が85～96重量％であり、 $SiO_2$  の含有量が3～8重量％であり、 $Al_2O_3$  の含有量が0.1～2重量％であり、 $B_2O_3$  の含有量が0.05～3重量％であり、 $BaO$ と $SrO$ と $MgO$ の含有量が合わせて0.05～3重量％であり、 $Na_2O$ の含有量が0.05重量％以上であり、かつ $Na_2O$ と $K_2O$ の含有量が合わせて0.05～1重量％であり、 $P_2O_5$  の含有量が0.2重量％以下であり、 $Fe_2O_3$  と $TiO_2$  の含有量が合わせて0.3重量％以下であることを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物。

【請求項2】 化学成分として、 $ZrO_2$  の含有量が90～95重量％であり、 $SiO_2$  の含有量が3～5.5重量％であり、 $Al_2O_3$  の含有量が0.1～1.5重量％であり、 $B_2O_3$  の含有量が0.05～2重量％であり、 $BaO$ と $SrO$ と $MgO$ の含有量が合わせて0.05～2重量％であり、 $Na_2O$ の含有量が0.05重量％以上であり、かつ $Na_2O$ と $K_2O$ の含有量が合わせて0.1～0.6重量％であり、 $P_2O_5$  の含有量が0.1重量％以下であり、 $Fe_2O_3$  と $TiO_2$  の含有量が合わせて0.3重量％以下であることを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物。

【請求項3】 表面における残留応力が80MPa以下の張力、または50MPa以下の圧縮力であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の高ジルコニア溶融耐火物。

【請求項4】 ガラス相の膨張係数が $30 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ ～ $80 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の高ジルコニア溶融耐火物。

【請求項5】  $K_2O$ の含有量が0.05重量％以上であり、電気抵抗が $150 \Omega \cdot cm$ 以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の高ジルコニア溶融耐火物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はガラス溶解炉に適した高ジルコニア溶融耐火物に関し、特に昇温時の熱膨張によって表面剥離を起こさない特徴、さらに高温までの昇温と降温が繰り返される条件下で長時間加熱されても亀裂を発生しない特徴、さらに高電気抵抗であるという特徴を同時に備えた高ジルコニア溶融耐火物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ガラス溶解炉用の耐火物として、従来より $ZrO_2$ （ジルコニア、あるいは酸化ジルコニウム）を多量に含む溶融耐火物が多用されている。この理由は、 $ZrO_2$ （ジルコニア）が溶融ガラスに対して特に耐食性の大きい金属酸化物だからである。例えば、このような溶融耐火物として、 $ZrO_2$  を34～41重量%

含む $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$  質溶融耐火物（以下、AZS系耐火物という）や、 $ZrO_2$  を80重量％以上含む高ジルコニア溶融耐火物などが使用されている。

【0003】 このうち、高ジルコニア溶融耐火物は $ZrO_2$ （ジルコニア）の含有量が高いこと、組織が緻密であるということから、あらゆる種類の溶融ガラスに対して大きな耐食性を持っている。さらに、溶融ガラスと界面に反応層を作らないという性質を持つので、ガラス中にストーンやコードを発生させることがないという特徴を持つ。こういった理由で高品質のガラスを製造するのに特に適している。

【0004】 高ジルコニア溶融耐火物の鉱物的特徴はその大部分を占める単斜晶系ジルコニア結晶と、これを取り巻く少量のガラス相にある。一般に、溶融耐火物は高温で溶融状態の組成物を鋳型に流し込んでゆっくり室温まで冷却する方法によって作られる。ジルコニア結晶は、1150℃付近で急激な体積変化を伴って単斜晶系と正方晶系の可逆的な変態を起こすことが良く知られている。

【0005】 それゆえ、冷却時に亀裂のない高ジルコニア溶融耐火物を得るためには、この変態に伴う体積変化をいかにしてガラス相に吸収させるかが大きな課題である。

【0006】 この課題を解決するために、従来、いろいろとガラス相の改善について提案がされている。一般に高ジルコニア溶融耐火物は $ZrO_2$  と $Al_2O_3$  と $SiO_2$  を主原料とし、その他に少量の副原料を使用する。

【0007】 これらの原料のうち、 $Al_2O_3$  と $SiO_2$  の全ては副原料と溶け合ってガラス相の大部分を形成する。また $ZrO_2$  の少量もこのガラス相に溶け込んでいる。したがって副原料は $Al_2O_3$  と $SiO_2$  とガラス相を形成し易い成分が選ばれる。このような副原料の代表的な成分は $Na_2O$  である。

【0008】 副原料はガラス相の原料ともいえるので、従来よりガラス相を改善するために副原料の種類と、その添加量を調整することが行われる。

【0009】 例えば、特開昭53-121012号公報では、 $SiO_2$ （シリカ、あるいは二酸化珪素ともいう）を1～4重量％、 $SiO_2$  の含有量に対する $Al_2O_3$ （アルミナ、あるいは酸化アルミニウムともいう）の含有量の比（ $Al_2O_3 / SiO_2$ ）を0.5～1.0とし、 $CaO$ （酸化カルシウム）と $MgO$ （酸化マグネシウム）を僅かに添加した組成を提案している。

【0010】 その他に、特開昭56-129675号公報では、 $P_2O_5$ （五酸化二リン）を添加しガラス相を軟らかくする技術を提案している。

【0011】 以上は製作時の亀裂を防止するためのガラス相の改善であるが、最近、電気溶融炉に対応できるような、高電気抵抗を持った高ジルコニア溶融耐火物も求

められるようになってきた。

【0012】この要求に応えるために、例えば、特開昭62-59576号公報では、導電性の良いアルカリ金属酸化物の含有量を減少させ、代わりに $P_2O_5$ と $B_2O_3$ （三酸化二ホウ素）の添加を提案している。

【0013】また特開昭63-285173号公報では、 $Na_2O$ （酸化ナトリウム）に代えて、イオン半径の大きい $K_2O$ （酸化カリウム）、 $Rb_2O$ （酸化ルビジウム）、 $Cs_2O$ などのアルカリ金属酸化物やアルカリ土類金属酸化物の添加を提案している。

【0014】その他、特開平4-193766号公報でもアルカリ土類金属酸化物の添加を提案している。

【0015】また、最近では高電気抵抗の特性以外に熱サイクルに対する抵抗性の向上も求められるようになってきた。熱サイクルに対する抵抗性とは、製品に対しゆっくりとした昇温および冷却の熱負荷を繰り返してかけた際の、製品内部の経時変化に対する抵抗性である。熱サイクルに対する抵抗性の小さなものは、内部に化学変化を生じ、それが容積変化を伴って亀裂を生じる。

【0016】この要求に対し、特開平3-28175号公報では、 $P_2O_5$ の含有量を極端に制限することを提案している。

【0017】このように、従来の高ジルコニア溶融耐火物においては、作製時に割れのない耐火物を得ることや、高い電気抵抗を有する耐火物を得ることや、熱サイクルに対する抵抗性に優れた耐火物を得ることを目的として数多くの改善提案がなされてきた。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】このようにして高ジルコニア溶融耐火物は数々の技術的問題点を乗り越えて発達したが、多様なガラス溶解炉に、大規模に用いられるようになって、新たに、かつ深刻な問題点がでてきた。

【0019】すなわち、従来の高ジルコニア溶融耐火物を使用したガラス溶解炉は、築炉後の昇温途中で高ジルコニア溶融耐火物のコーナー部分が割れて飛んだり、炉内面として使用された高ジルコニア溶融耐火物の表面の一部が貝殻状となって剥がれたりする事故や、さらに重大な例としては、ペービングタイルとして使用された高ジルコニア溶融耐火物がほぼ全域にわたって爆発的に割れて飛散する事故が起きている。

【0020】以降、本発明では、このように耐火物の一部が本体から分離する現象を総称して剥離と呼称する。

【0021】これらの問題点は、従来では使用例も少ないせいか、使用方法の未熟さに起因するものとして全く気付かれていなかった。

【0022】しかしながら、このような高ジルコニア溶融耐火物の昇温時の破損事故は、注意深い観察によると炉の設計が適切であり、また昇温速度も比較的ゆっくりとした範囲、例えば1時間当たり $5^{\circ}C \sim 10^{\circ}C$ である場合にも起きていた。

【0023】この現象の起き易さは昇温速度以外に製品の形状により差があるが、実用の炉では多様の形状の耐火物を使用せざるを得なく、昇温速度を極端に遅くしても全ての剥離現象を防止することはできなかった。

【0024】このように、従来の高ジルコニア溶融耐火物の多くは昇温に耐えられず加熱面に剥離現象を起こした。一般にガラス溶解炉では稼働中に起こった耐火物の事故は稼働中に補修することができない特徴を持つ。また一回の稼働時間が数年に及ぶので昇温初期の事故は被害が大きい。

【0025】これに対し、高ジルコニア溶融耐火物以外の溶融耐火物、例えばAZS系耐火物、コランダム系耐火物、 $\alpha-\beta$ アルミナ系耐火物、ムライト系耐火物を使用した場合には、そのような事故が起こらない。したがって、前述の破損事故は、高ジルコニア溶融耐火物に特有な現象であると考えられる。

【0026】ガラス溶解炉に組み込まれた状態で、昇温された場合は、特に片面から加熱される場合が多いので、昇温による剥離現象が著しい。このような剥離による破損が起きた部分では、製品の厚みが局部的に薄くなる。深刻な場合は、厚みが最初の半分になり、設計時の寿命を著しく短くする。同様に破損が耐火物の角部に生じた場合は、隣り合う耐火物と作った目地部分に深い隙間を生じる。この隙間に溶融ガラスが浸透し、そこで深い侵食を起こすことによって炉全体の寿命を著しく短くする。また、このような隙間は、ストーンやコードの発生源となる。

【0027】このように従来の高ジルコニア溶融耐火物は未だ発達途上にあり、次々と問題点を克服してきたが、これらの改善点に加え、昇温時の剥離現象を克服しない限り大きな発展が望めないという問題に直面している。

【0028】本発明の目的は、このような従来の問題点を克服し、ガラス溶解炉に適した高ジルコニア溶融耐火物として、昇温時の熱膨張によって表面剥離を起こさない特徴、さらに高温で長時間、昇温、降温を繰り返しても組織が安定な特徴（熱サイクルによる亀裂に対する抵抗性が高いという特徴）、さらに高電気抵抗であるという特徴を同時に備えた高ジルコニア溶融耐火物を提供することである。

【0029】

【課題を解決するための手段】本願の第1発明は、化学成分として、 $ZrO_2$ の含有量が85～96重量%であり、 $SiO_2$ の含有量が3～8重量%であり、 $Al_2O_3$ の含有量が0.1～2重量%であり、 $B_2O_3$ の含有量が0.05～3重量%であり、 $BaO$ と $SrO$ と $MgO$ の含有量が合わせて0.05～3重量%であり、 $Na_2O$ の含有量が0.05重量%以上であり、かつ $Na_2O$ と $K_2O$ の含有量が合わせて0.05～1重量%であり、 $P_2O_5$ の含有量が0.2重量%以下であり、 $Fe$



$\text{ZrO}_2$  と  $\text{TiO}_2$  の含有量が合わせて0.3重量%以下であることを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物を要旨とする。

【0030】また、本願の第2発明は、化学成分として、 $\text{ZrO}_2$  の含有量が90～95重量%であり、 $\text{SiO}_2$  の含有量が3～5.5重量%であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量が0.1～1.5重量%であり、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の含有量が0.05～2重量%であり、 $\text{BaO}$ と $\text{SrO}$ と $\text{MgO}$ の含有量が合わせて0.05～2重量%であり、 $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量が0.05重量%以上であり、かつ $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{K}_2\text{O}$ の含有量が合わせて0.1～0.6重量%であり、 $\text{P}_2\text{O}_5$ の含有量が0.1重量%以下であり、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の含有量が合わせて0.3重量%以下であることを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物を要旨とする。

【0031】

【実施例】本発明では耐火物の表面部分に残る残留歪に着目し、所定の範囲の大きさに制御された残留歪が表面に残るように組成を改良した。同時に熱サイクルによる亀裂の発生に対する抵抗性が大きいこと、および高電気抵抗である特徴についても合わせ持つような新規な組成に改良した。

【0032】また、本発明においては、高ジルコニア溶融耐火物の表面に残留する残留応力は、80MPa以下の引張応力または50MPa以下の圧縮応力であることが好ましい。

【0033】また、高ジルコニア溶融耐火物を構成するガラス相の膨張係数は $30 \times 10^{-7} \sim 80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

【0034】また、化学成分の $\text{K}_2\text{O}$ の含有量が0.05～0.55%であり、電気抵抗が $150 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましい。

【0035】従来の高ジルコニア耐火物の表面には製作時、残留応力として圧縮応力が残る場合と、引張応力が残る場合がある。

【0036】圧縮応力とは耐火物のある一点を考えた場合、その一点に集中するような向きに力がかかる場合である。逆に引張応力とは、その一点から外側へ発散するような向きに力がかかる場合をいう。

【0037】本発明では、表面の残留応力が圧縮応力の場合、それを一次圧縮応力とし、引張応力の場合、それを一次引張応力とする。また耐火物を炉壁に使用し、その表面を加熱する時、表面に熱膨張のために、新たに圧縮応力が発生する。この圧縮応力を二次圧縮応力とする。

【0038】耐火物を加熱した時に表面に加わる力を考えた場合、表面には一次圧縮応力または一次引張応力と二次圧縮応力の合力が作用する。適当な範囲の大きさに制御された一次圧縮応力と二次圧縮応力の合力は耐火物を破壊することはない。

【0039】しかし、制御されていない、過度に大きな合力は、耐火物の破壊に対する抵抗力を上回り破壊が起きる。このような破壊は外観上、耐火物の表面に垂直な浅い亀裂が発生する以外に、内部に表面に平行な平面状の亀裂が発生し最終的に剥離に至る。また、耐火物の角が欠ける場合は、やはり耐火物の内部に面状の亀裂が発生する。

【0040】これらの問題は、製作時になんら破損を生じなかった耐火物を対象としているが、一方、製作時、耐火物に過度の大きさの残留応力が発生する場合は、既にその時点で破損が生じ、製品とはならない。

【0041】この場合、過度に大きな一次引張応力が発生する場合は、耐火物の表面から内部に向かって垂直な亀裂が発生する。反対に過度に大きな圧縮応力が発生する場合は製品の表面から2～4cmの層が外側へ膨張するように膨れ、内部の部分との境界面に幅の広い亀裂が発生する。

【0042】本願第1発明および第2発明の構成によれば、その特徴の1部として、残留応力が適当な範囲にあるので製作時に亀裂や角欠けを発生することがない。また、この応力範囲が一次圧縮応力の場合、その大きさが0～50MPaに制御された範囲にあり、加熱を受けた時、剥離を起こすことがない。また、一次引張応力の場合は0～80MPaに制御された範囲にあるので、同様に加熱を受けた時に剥離現象を起こすことがない。

【0043】次に本発明の各成分の役割について説明する。 $\text{ZrO}_2$  の含有量は、85～96重量%、好ましくは90～95重量%である。 $\text{ZrO}_2$  が96重量%より多い場合は、製作の際に亀裂を起こし、85重量%より少ない場合は、使用の際に溶融ガラスに対する耐食性が劣る。

【0044】 $\text{SiO}_2$  の含有量は、3～8重量%、好ましくは3～5.5重量%である。 $\text{SiO}_2$  はガラス相を形成するための必須成分である。3重量%より少ない場合は、ガラス相を形成することができない。8重量%より多い場合は、溶融ガラスに対する耐食性が劣る。

【0045】 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量は、0.1～2重量%、好ましくは0.1～1.5重量%である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は一次引張応力を小さくする働きがある。言い換えれば一次圧縮応力を大きくする働きがある。しかも溶融物の流れを良くする性質がある。0.1重量%より少ない場合は、十分に残留応力を小さくすることができない。2重量%より多い場合は、過度に大きな一次圧縮応力となり、しかも安定したガラス相を形成できないので、製作時に亀裂が発生する。

【0046】 $\text{Al}_2\text{O}_3$  のように、本発明の高ジルコニア溶融耐火物の成分の中には添加すると一次引張応力を小さくする成分が含まれている。また、これらとは別に、添加すると一次圧縮応力を小さくする成分も含まれている。一次引張応力を小さくする成分を少しずつ耐火

物に添加していくと、一次引張応力は徐々に小さくなり、やがて0となる。さらに添加すると一次圧縮応力に転ずる。逆に一次圧縮応力を小さくする成分を徐々に添加すると一次圧縮応力から一次引張応力に転ずる作用を持つ。

【0047】 $B_2O_3$ の含有量は、0.05～3重量%、好ましくは0.05～2重量%である。 $B_2O_3$ はガラス相、特に硼珪酸ガラスを形成するために必須の成分である。0.05重量%より少ない場合は、安定したガラス相ができないので製作時に亀裂が発生する。3重量%より多い場合は、残留応力として一次引張応力を過度に大きくし、製作時に亀裂が発生する。同様に、過度に添加する時の弊害として、高ジルコニア溶融耐火物に吸湿性を持たせ、それにより $H_3BO_4$ を形成し風化を生じて耐火物組織に悪い影響を与えるという現象を生じる。

【0048】 $BaO$ （酸化バリウム）、 $SrO$ （酸化ストロンチウム）、 $MgO$ の含有量は、合計で0.05～3重量%、好ましくは0.05～2重量%である。これらのアルカリ土類酸化物はガラス相を安定化する働きがある。0.05重量%より少ない場合は、安定なガラス相を形成できない。また、これらは高温で揮発量が少ないという特徴を持つ。このため、溶解時の正確な成分調整が容易であったり、高温で使用时も、ガラス相から揮発することがないので、いつまでもガラス相を安定に保つことができる。それゆえ、ジルコンなどの結晶を生成することがなく、熱サイクルに対して強い抵抗性を持つ。

【0049】このように、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $MgO$ は、必須成分であるが、合計の含有量が3重量%より多い場合は、残留応力として一次引張応力を過度に大きくする働きがあり、製作時に亀裂を発生させる。

【0050】また、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $MgO$ は少なくとも1種類を含有すれば良いが、2種類以上の任意のものを組み合わせて含有しても良い。しかし、それぞれの性質やガラス相の中での安定性を考慮すると、少なくとも $BaO$ を含有させることが好ましい。つまり、1種類を使用する場合は、 $BaO$ を優先的に含有させ、2種類以上を含有する場合は、 $BaO$ と $SrO$ 、あるいは $BaO$ と $MgO$ 、あるいは $BaO$ と $SrO$ と $MgO$ を組み合わせ

て含有させると効果的である。また、 $MgO$ に代えて $ZnO$ を使用することもできる。 $ZnO$ はガラス相の膨張係数を制御するのに有効であるが、1重量%を超えて含有すると、 $ZnO \cdot Al_2O_3$ の結晶を形成して、ガラス相を失透させて亀裂を生じる。

【0051】さらに、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $MgO$ は電子用ガラス、例えばフォトマスク、ブラウン管ガラス、液晶用ガラスなどに含まれている場合が多い。したがって、電子用ガラスの溶解炉に本発明の耐火物を使用した場合、溶融ガラスと耐火物のガラス相の両方に同じ成分が

含まれることから、イオンの拡散が起こりにくく、耐火物の侵食が遅くなるという利点を持つ。

【0052】 $P_2O_5$ の含有量は、0.2重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下である。

【0053】 $P_2O_5$ は、一次引張応力を小さくする働きがあり、さらにガラス相を軟らかくするため、製作時に割れない耐火物を作るためには有効である。しかし、 $B_2O_3$ と同時に多量に添加すると低融点ガラスを形成し化学的な耐久性を極端に低下させる性質がある。こういった理由から0.2重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下が良い。

【0054】 $P_2O_5$ は0.2重量%を越えると、原料が吸湿性を帯び易く、その結果緻密な耐火物を作りにくい。さらに熱サイクルに対する抵抗性を低下させる性質がある。

【0055】特開平4-193766号公報には、高ジルコニア溶融耐火物が $P_2O_5$ を含有すると耐火物の熱サイクルに対する抵抗が低下するとしているが、本発明のように $B_2O_3$ や $BaO$ や $MgO$ を同時に添加する場合、0.2重量%を越えなければ、熱サイクルに対する抵抗が低下しない効果がある。その理由は、ガラス相の中で $P_2O_5$ が $B_2O_3$ や $BaO$ や $MgO$ と同時に存在すると、 $P_2O_5$ が揮発しにくくなって成分が変化しないためと推定される。

【0056】 $Na_2O$ の含有量は、0.05重量%以上であり、かつ $Na_2O$ と $K_2O$ を合わせた含有量が、0.05～1重量%、好ましくは0.05～0.6重量%である。これらのアルカリ金属酸化物は、 $B_2O_3$ と同様に極めて安定な硼珪酸ガラスを形成するとともに残留応力として一次引張応力を小さくする働きがある。しかし、 $Na_2O$ と $K_2O$ の含量が1重量%より多い場合は、過度に一次圧縮応力を大きくし、その結果、熱サイクルに対する抵抗性を低下させる。

【0057】一次引張応力を小さくする成分として他に前述の $Al_2O_3$ がある。しかし、その含有量には制限がある。それゆえ、 $Na_2O$ と $K_2O$ を添加せずに $Al_2O_3$ だけを含有せしめる場合は、 $B_2O_3$ やアルカリ土類金属酸化物で発生する一次引張応力を十分に小さくできない。 $Na_2O$ や $K_2O$ の利用は、この点からも重要である。ただし $Na_2O$ を含有せずに $K_2O$ だけを含有する場合は、一次引張応力を小さくすることができない。

【0058】このように安定なガラス相を作るとともに、一次引張応力を小さくするために $Na_2O$ と $K_2O$ の適切な合計量が必要とされるが、高電気抵抗の耐火物を作るためには、それぞれについて、適当な範囲の含有量が重要である。

【0059】すなわち、高電気抵抗にするためには、 $Na_2O$ の含有量と $K_2O$ の含有量をそれぞれについて、0.05～0.95重量%の範囲内にすることが好まし

い。最も効果の大きいのは、 $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{K}_2\text{O}$ を等モル比で含有することである。

【0060】一般にガラスを電気熔融する場合は、熔融炉に使用する耐火物の電気抵抗は作業温度、例えば1500℃で120Ω以上が好ましいといわれている。本発明において $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{K}_2\text{O}$ の含有量を合計で0.05～1.0の範囲にするとこの条件を満たすことができる。さらに $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{K}_2\text{O}$ の合計含有量を0.05～1.0の範囲にする場合、1500℃で150Ω以上の高電気抵抗を得ることができる。

【0061】 $\text{TiO}_2$ および $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は、製作時に不純物として混入する。しかしこれらの成分は製作時の亀裂の発生に影響すること、これらを含んだ耐火物はガラスを汚染することなどの理由から含有量は合わせて0.3重量%を越えてはならない。また、これらの成分は圧縮応力を増加する作用を持つので、こういった見地からも0.3%以下に制御されなくてはならない。

【0062】このように本発明によれば、適当な範囲の残留応力が得られ、その結果、加熱時に剥離現象を起こさない。この適当な範囲は80MPa以下の一次引張応力、または50MPa以下の一次圧縮応力であり、より好ましくは、60MPa以下の一次引張応力、または30MPa以下の一次圧縮応力である。

【0063】次に本発明にかかる高ジルコニア溶融耐火物の膨張係数について説明する。高ジルコニア溶融耐火

物全体の膨張係数はガラス相と結晶相の膨張係数に影響される。これらのうち結晶相はジルコニアだけであり量もほぼ一定であるので、この部分が全体の膨張係数に及ぼす影響は一定である。そのためガラス相の膨張係数の変動が耐火物全体の膨張係数の変動として現れる。一方、膨張係数の大きさが最終的に耐火物の表面の残留応力の大きさを決める関係にある。それゆえ、耐火物の組成、膨張係数、表面の残留応力は互いにある関係にあるといえる。しかしこの関係を数式で表現することは困難である。

【0064】そこで本発明では適当な範囲の残留応力を得るためのガラス相の膨張係数を次のように規定する。すなわち、ガラス相の膨張係数は $30 \times 10^{-7} \sim 80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $40 \times 10^{-7} \sim 70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲である。これによって、諸特性、特に0.2℃/分程度の早い昇温速度でも剥離現象を起こさない優れた高ジルコニア溶融耐火物を作ることができる。

#### 【0065】実施例1～14

次に、本発明の実施例について説明する。

【0066】表1～5に、実施例1～14の高ジルコニア溶融耐火物に含まれる化学成分とそれらの含有量を示す。

#### 【0067】

#### 【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7
化学成分 (重量%)							
ZrO <sub>2</sub>	86.1	91.2	91.6	92.5	92.5	92.8	93.2
SiO <sub>2</sub>	6.6	4.6	5.2	4.6	3.2	4.3	3.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	1.2	0.8	0.6	0.8	0.8	0.6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	1.5	1.1	1.0	1.0	1.0	0.1
BaO	1.9	0.6	0.5	0.5	0.6	0.5	1.5
SrO	0.3	—	0.2	—	—	—	0.8
MgO	0.4	0.2	—	—	—	0.2	0.5
CaO	—	—	—	—	—	—	—
ZnO	—	—	—	—	0.3	—	—
Na <sub>2</sub> O	0.2	0.5	0.3	0.5	0.1	0.05	0.1
K <sub>2</sub> O	—	—	0.2	—	0.1	0.05	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—
残留応力 (MPa)	-19	+39	+42	+32	+15	-12	-1
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.1℃/分 昇温)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.2℃/分 昇温)	◎	○	○	○	◎	◎	◎
熱サイクルによる亀裂に対する抵抗性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1500℃の電気抵抗 (Ω・cm)	150	120	150	140	190	230	130
ガラス相の膨脹係数 (×10 <sup>-7</sup> /℃)	50	76	77	72	67	56	61
片面加熱試験	◎ 全く亀裂も剥離も発生しなかった ○ 少し亀裂が発生したが剥離しなかった × 剥離が発生した						
熱サイクル試験	◎ 亀裂が発生しなかった × 亀裂が発生した						

【0068】

【表2】



実施例	8	9	10	11	12	13	14
化学成分 (重量%)							
ZrO <sub>2</sub>	93.4	93.8	94.1	94.2	94.4	94.8	95.1
SiO <sub>2</sub>	4.1	4.3	3.6	3.4	3.2	3.3	3.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	0.3	0.4	0.6	0.5	0.2	0.1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1	1.2	1.3	0.9	0.8	1.2	0.6
BaO	—	0.05	—	—	—	0.05	0.1
SrO	—	—	—	—	0.5	—	—
MgO	0.1	—	0.2	0.3	—	—	0.05
CaO	—	—	—	—	—	—	—
ZnO	—	—	—	—	—	—	0.1
Na <sub>2</sub> O	0.4	0.05	0.1	0.1	0.15	0.05	0.05
K <sub>2</sub> O	—	0.08	0.1	—	0.2	0.15	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	0.2	0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—
残留応力 (MPa)	+39	-73	+16	-7	+27	+33	-48
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.1℃/分 昇温)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.2℃/分 昇温)	○	○	◎	◎	◎	○	◎
熱サイクルによる亀裂に対する抵抗性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1500℃の電気抵抗 (Ω・cm)	150	210	180	170	180	290	140
ガラス相の膨張係数 (×10 <sup>-7</sup> /℃)	76	32	67	58	69	73	43
片面加熱試験	◎ 全く亀裂も剥離も発生しなかった ○ 少し亀裂が発生したが剥離しなかった × 剥離が発生した						
熱サイクル試験	◎ 亀裂が発生しなかった × 亀裂が発生した						

【0069】

【表3】

実施例	15	16	17	18	19	20	21
化学成分 (重量%)							
ZrO <sub>2</sub>	85.2	86.4	91.5	92.0	92.2	91.0	95.8
SiO <sub>2</sub>	7.9	7.2	4.2	4.1	3.6	5.1	3.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9	1.8	0.7	0.9	0.6	1.2	0.1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8	2.0	1.0	1.4	1.2	0.5	0.4
BaO	1.3	1.5	1.0	0.9	—	0.2	0.1
SrO	0.9	0.3	0.7	—	1.1	—	—
MgO	0.2	—	0.2	0.2	0.3	—	0.05
CaO	—	—	—	—	—	—	—
ZnO	—	—	0.2	—	—	1.0	0.1
Na <sub>2</sub> O	0.5	0.1	0.1	0.05	0.15	0.07	0.05
K <sub>2</sub> O	—	0.4	0.1	0.05	0.5	0.6	0.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	0.2	0.05	—	0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤0.3	≤0.3	≤0.05	≤0.2	≤0.3	≤0.3	≤0.3
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—
残留応力 (MPa)	-6	-20	-77	-30	+50	+25	-1
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.1℃/分 昇温)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.2℃/分 昇温)	◎	◎	○	◎	○	◎	◎
熱サイクルによる亀裂に対する抵抗性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1500℃の電気抵抗 (Ω・cm)	130	170	140	280	120	130	240
ガラス相の膨張係数 (×10 <sup>-7</sup> /℃)	50	52	29	49	80	70	60
片面加熱試験	◎ 全く亀裂も剥離も発生しなかった ○ 少し亀裂が発生したが剥離しなかった × 剥離が発生した						
熱サイクル試験	◎ 亀裂が発生しなかった × 亀裂が発生した						

【0070】

【表4】

比較例	1	2	3	4	5	6	7
化学成分 (重量%)							
ZrO <sub>2</sub>	93.4	94.7	93.6	95.4	96.1	92.0	90.6
SiO <sub>2</sub>	3.8	2.6	4.5	3.5	2.6	6.1	6.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	2.0	0.8	0.6	0.4	0.1	0.6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	1.0	1.5
BaO	—	—	—	—	—	0.25	—
SrO	—	—	—	—	—	—	0.5
MgO	—	—	—	—	—	—	—
CaO	—	—	—	—	—	—	—
ZnO	—	—	—	—	0.3	—	—
Na <sub>2</sub> O	0.8	0.2	0.7	0.4	0.2	—	—
K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	0.25	0.5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5	0.3	—	—	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤0.1	≤0.2	≤0.3	≤0.3	≤0.4	≤0.3	≤0.2
TiO <sub>2</sub>							
残留応力 (MPa)	+76	+56	+72	+64	+80	-85	-99
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.1℃/分 昇温)	×	×	×	×	×	×	×
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.2℃/分 昇温)	×	×	×	×	×	×	×
熱サイクルによる亀裂に対する抵抗性	×	×	◎	◎	◎	×	×
1500℃の電気抵抗 (Ω・cm)	310	310	95	145	180	180	160
ガラス相の膨張係数 (×10 <sup>-7</sup> /℃)	51	96	89	86	95	28	22
片面加熱試験	◎ 全く亀裂も剥離も発生しなかった ○ 少し亀裂が発生したが剥離しなかった × 剥離が発生した						
熱サイクル試験	◎ 亀裂が発生しなかった × 亀裂が発生した						

【0071】

【表5】

比較例		8	9	10	11	12	13	14
化学成分 (重量%)	ZrO <sub>2</sub>	92.1	92.3	94.2	94.2	92.9	94.8	92.2
	SiO <sub>2</sub>	3.7	4.1	3.6	3.5	4.8	3.6	3.6
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2	1.4	1.2	1.0	0.8	0.7	0.6
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	—	0.4	0.2	1.1	0.5	1.2
	BaO	0.6	1.1	0.2	0.6	—	—	—
	SrO	—	0.8	0.1	0.2	—	—	1.1
	MgO	—	—	—	—	—	—	0.3
	CaO	0.3	—	0.1	0.2	—	—	—
	ZnO	1.5	—	0.5	—	—	—	—
	Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	0.06	0.05	—
	K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	0.5	0.2	0.5
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.3
	TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—
残留応力 (MPa)		-94	-83	-85	-84	-69	-75	+7
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.1℃/分 昇温)		×	×	×	×	◎	◎	◎
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.2℃/分 昇温)		×	×	×	×	○	○	○
熱サイクルによる亀裂に対する抵抗性		◎	◎	◎	◎	×	×	×
1500℃の電気抵抗 (Ω・cm)		220	200	190	200	220	120	365
ガラス相の膨脹係数 (×10 <sup>-7</sup> /℃)		37	25	32	29	34	32	64
片面加熱試験 ◎ 全く亀裂も剥離も発生しなかった ○ 少し亀裂が発生したが剥離しなかった × 剥離が発生した  熱サイクル試験 ◎ 亀裂が発生しなかった × 亀裂が発生した								

表1の中で含有量の欄に記載の記号「—」は、0.05重量%未満の含有量を示し、実質的に含まないことを意味する。また、「≤0.3」は、0.3重量%以下の含有量を示す。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>については、それらの合計の含有量を示す。

【0072】各実施例の高ジルコニア溶融耐火物は、次のようにして製造された。

【0073】出発原料としてジルコンサンドを脱珪して得られた人工ジルコニアを用意し、この人工ジルコニアに、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、BaO、SrO、MgOなどを粉末原料として各実施例の所定の割合で加え、これらを混合した後、アーク電気炉で溶融し、用意した鋳型に鋳造しバイヤーアルミナの粉末中に埋没して室温になるまで徐冷した。このようにして表1の化学成分を有する各実施例の高ジルコニア溶融耐火物を製造した。

【0074】この時使用した鋳型は黒鉛製で製品部分の内寸法が100×150×350mmで、その上部に内

寸法140×235×200mmの押し湯部分を一体に接続したものである。

【0075】徐冷後、製品部分をダイヤモンドソーによって押し湯部分から切り離して試験に使用した。そして、このような製品を各組成について複数個ずつ製作した。得られた試験耐火物はいずれも外観上亀裂もなく、また切断面にも引け巣が観察されなかった。

【0076】これらの試験耐火物について片面加熱試験、熱サイクル試験、残留応力測定、熱膨張率測定を行った。

【0077】片面加熱試験は次の方法で試験した。試験用耐火物を、そのままの状態試験片として利用し、用意した電気炉の上に150×350mmの面を上にして3個を隙間のないように並列にならべ、それらの周囲を断熱材で囲った。なお、この電気炉の炉床は耐火断熱煉瓦で構成されていた。次に試験片の上方に抵抗発熱体が位置するように設けた炉蓋をかぶせ、150×350mmの面を加熱した。このようにして、一回に3個ずつの



試験片を試験した。

【0078】加熱条件として試験片の炉内側表面温度が常温から1000℃まで昇温する速度を0.1℃/分の場合と0.2℃/分の場合の2種類に設定した。この時の試験片の加熱面の破損の有無、つまり片面加熱時の破損の有無を観察した。その結果を表2に示す。表2において、記号「◎」は全く亀裂も剥離も発生しなかったことを示す。記号「○」は、少し表面に亀裂が発生したが剥離しなかったことを示す。記号「×」は剥離が発生したことを示す。

【0079】残留応力の測定は試験耐火物をそのまま試験片にして150×350mmの表面における6箇所の測定点の残留応力について、歪ゲージを使った穿孔法によって測定した。

【0080】この測定方法は、書籍「残留応力の発生と対策」（米谷茂著、養賢堂発行）に記載のSOETE、VANCROMBURGGE法に基づいている。まず、試験片の150×350mmの1面を約1mm深さまで研磨した。研磨した面を観察し、歪ゲージを接着するのに支障となるような気孔にエポキシ樹脂を充填して、平滑な面とした。

【0081】次に、この平滑な面に測定点1箇所につき3枚の歪ゲージ（共和電業製ストレインゲージKFC-5-C1-11）をエポキシ樹脂で張り付けた。歪ゲージは長方形であり、この長手方向の中心線が互いに45度の角度となるように張り付けた。そして、この中心線が交わる位置に、直径25mmの貫通する孔を開けた。孔を開けた後、測定機（ミネベア株式会社製デジタル多点静ひずみ測定機DPU-100B）によって歪ゲージの歪を読み取った。この歪の測定値から計算式を用いて、残留応力を算出した。

【0082】その結果を表1に示す。ただし、残留応力が圧縮応力の場合、その得られた測定値のうち絶対値の最大値に記号「+」をつけて示し、引張応力の場合、その絶対値の最大値に記号「-」を付けて示す。

【0083】ガラス相の膨張係数は次のような方法で測定した。まず分析機器であるEPMAによって試験耐火物のガラス相の化学成分を分析した。EPMAは電子線を試料に照射して、そこから発生する固有X線を分光し、微小部分の化学組成を求める装置である。得られた分析値をもとにして、分析したガラス相の化学成分と全く同じ化学成分となるように試薬を配合し、次いでこの配合物を白金ルツボ中で加熱溶解し、徐冷してガラス状固化物を得た。このようにして得たガラス状固化物を測定に適した形に加工して膨張係数を測定した。測定方法は、JIS R3102（ガラスの平均線膨張係数の試験方法）を使用した。その結果を表1に示す。

【0084】熱サイクルに対する抵抗性の試験を次のようにして行った。まず、試験耐火物から30×40×40mmの大きさの試験片を切り出した。次に、電気炉中

で1250℃に60分間保持した後、800℃に60分間保持した。これを1回として20回繰り返した。そして、各試料について亀裂の有無を観察した。その結果を表2に示す。表2において記号「◎」は亀裂が発生しなかったことを示し、記号「×」は亀裂が発生したことを示す。

【0085】さらに、各試験耐火物について、1500℃における電気抵抗を測定した。その結果を表1に示す。

10 【0086】次に比較試験を行った。表2に比較例1～14の組成を示す。各比較例について実施例と同じ手順で試験耐火物を作り、同様の試験を行った。比較例1～2は特開昭56-129675の組成に相当し、比較例3～5は特開平3-28175の組成に相当し、比較例6, 7は特開昭63-285173の組成に相当し、比較例8～11は特開平4-193766の組成に相当し、比較例12～14は特開昭62-59576の組成に相当する。

【0087】以上の試験により次の結論を得た。

20 【0088】実施例1～14は、耐火物の表面の残留応力が圧縮応力の場合、いずれも50MPa以下であり、また残留応力が引張応力の場合、いずれも80MPa以下であった。

【0089】また、ガラス相の膨張係数はいずれも $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 範囲内であった。

30 【0090】実施例1～14の耐火物の表面はこのように小さな範囲の残留応力を示すので、片面加熱試験で0.1℃/分の昇温速度で加熱を受けて膨張しても耐火物を破壊する程度の圧縮応力には到達しないので全く剥離現象を起こすこともなかった。

【0091】特に、実施例1, 5, 6, 7, 10～12, 14～16, 18, 20, 21は残留応力が30MPa以下の圧縮応力または50MPa以下の引張応力を示し、0.2℃/分の非常に早い昇温速度でも全く剥離現象を起こさなかった。

40 【0092】また昇温速度が0.2℃/分の場合、実施例2～4, 8, 9, 13, 17, 19は表面に少し亀裂が発生したが剥離には至らなかった。この程度はガラス溶解炉で十分使用することができる。したがって本発明の権利範囲である。

【0093】また組成が適当であるので熱サイクル試験でも亀裂を起こさなかった。特に実施例7, 14は $\text{P}_2\text{O}_5$ を0.1%含有し、同様に実施例13は0.2%含有しているがどちらも熱サイクルによる亀裂の発生はなかった。

50 【0094】従来の技術では $\text{P}_2\text{O}_5$ は微量でも含有すると熱サイクルにより亀裂が発生するとされていたが、本発明の組成ではBaO, SrO, MgOなどのアルカリ土類金属酸化物がガラス相に入るため $\text{P}_2\text{O}_5$ の弊害がなくなった。

【0095】同時に、このような組成範囲の場合、1500℃の電気抵抗はいずれも120Ω・cm以上と非常に高い値を示した。特に実施例1, 3, 5~6, 8~13, 16, 18, 21はNa<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oの合計が0.1~0.5の範囲にあり、他の諸特性を全て同時に満たしながら150Ω・cm以上の高電気抵抗を示した。

【0096】実施例1, 5~7, 10~12, 14~16, 18, 20, 21はガラス相の膨張係数が40×10<sup>-7</sup>/℃~70×10<sup>-7</sup>/℃の範囲であり、0.2℃/分の非常に早い昇温速度でも全く剥離を起こさなかった。

#### 【0097】比較例

しかるに、比較例1~14の組成の場合はこのような諸特性の全てを同時に満たしているわけではなかった。

【0098】例えば、比較例3~5, 8~11は熱サイクル試験では亀裂を発生しなかったが、片面加熱試験で剥離現象を起こした。また比較例1~2, 6, 7は熱サイクル試験および、片面加熱試験の両方で剥離と亀裂を起こした。また12~14は片面加熱試験では問題な

ったが熱サイクル試験で亀裂を発生した。

#### 【0099】変形例

なお、本発明は、以上に説明した実施例に限定されるものではない。例えば、高ジルコニア溶融耐火物の表面を研磨したり、切断したりしたものも権利範囲に含む。一般にこのような加工によって表面の残留応力は幾分減少する傾向にある。

#### 【0100】

【発明の効果】このように特許請求の範囲に示した組成の場合、製作時に亀裂が発生しない高ジルコニア溶融耐火物が得られることは勿論であるが、片面加熱時に剥離現象が発生しないこと、熱サイクル時に亀裂が発生しないこと、高電気抵抗であることなどの高ジルコニア溶融耐火物に求められる特性を全て同時に満たすことができる。

【0101】また、さらに不純物としてP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含んだ原料を使用しても熱サイクルで亀裂を起こすことがない。したがって原料が安価であるという利点を有する。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成7年5月30日

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】高ジルコニア溶融耐火物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学成分として、ZrO<sub>2</sub>の含有量が85~96重量%であり、SiO<sub>2</sub>の含有量が3~8重量%であり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が0.1~2重量%であり、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が0.05~3重量%であり、BaOとSrOとMgOの含有量が合わせて0.05~3重量%であり、Na<sub>2</sub>Oの含有量が0.05重量%以上であり、かつNa<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oの含有量が合わせて0.05~1重量%であり、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量が0.2重量%以下であり、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>の含有量が合わせて0.3重量%以下であることを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物。

【請求項2】 化学成分として、ZrO<sub>2</sub>の含有量が90~95重量%であり、SiO<sub>2</sub>の含有量が3~5.5重量%であり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が0.1~1.5重量%であり、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が0.05~2重量%であり、BaOとSrOとMgOの含有量が合わせて0.05~2重量%であり、Na<sub>2</sub>Oの含有量が0.05重量%以上であり、かつNa<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oの含有量が合わせて0.1~0.6重量%であり、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量が

0.1重量%以下であり、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>の含有量が合わせて0.3重量%以下であることを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物。

【請求項3】 表面における残留応力が80MPa以下の張力、または50MPa以下の圧縮力であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の高ジルコニア溶融耐火物。

【請求項4】 ガラス相の膨張係数が30×10<sup>-7</sup>/℃~80×10<sup>-7</sup>/℃であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の高ジルコニア溶融耐火物。

【請求項5】 K<sub>2</sub>Oの含有量が0.05重量%以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の高ジルコニア溶融耐火物。

【請求項6】 化学成分として、ZrO<sub>2</sub>の含有量が85~96重量%であり、BaOとSrOとMgOの含有量が、合わせて0.05~3重量%であり、Na<sub>2</sub>Oの含有量が0.05重量%以上であり、かつNa<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oの含有量が合わせて0.05~1重量%であり、表面における残留応力が80MPa以下の張力、または50MPa以下の圧縮力であることを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はガラス溶解炉に適した高ジルコニア溶融耐火物に関し、特に昇温時の熱膨張によって表面剥離を起こさない特徴、さらに高温までの昇温と降温が繰り返される条件下で長時間加熱されても亀裂



を発生しない特徴、さらに高電気抵抗であるという特徴を同時に備えた高ジルコニア溶融耐火物に関する。

【0002】

【従来の技術】ガラス溶解炉用の耐火物として、従来より $ZrO_2$ （ジルコニア、あるいは酸化ジルコニウム）を多量に含む溶融耐火物が多用されている。この理由は、 $ZrO_2$ （ジルコニア）が溶融ガラスに対して特に耐食性の大きい金属酸化物だからである。例えば、このような溶融耐火物として、 $ZrO_2$ を34～41重量%含む $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ 質溶融耐火物（以下、AZS系耐火物という）や、 $ZrO_2$ を80重量%以上含む高ジルコニア溶融耐火物などが使用されている。

【0003】このうち、高ジルコニア溶融耐火物は $ZrO_2$ （ジルコニア）の含有量が高いこと、組織が緻密であるということから、あらゆる種類の溶融ガラスに対して大きな耐食性を持っている。さらに、溶融ガラスと界面に反応層を作らないという性質を持つので、ガラス中にストーンやコードを発生させることがないという特徴を持つ。こういった理由で高品質のガラスを製造するのに特に適している。

【0004】高ジルコニア溶融耐火物の鋳物的特徴はその大部分を占める単斜晶系ジルコニア結晶と、これを取り巻く少量のガラス相にある。一般に、溶融耐火物は高温で溶融状態の組成物を鋳型に流し込んでゆっくり室温まで冷却する方法によって作られる。ジルコニア結晶は、1150℃付近で急激な体積変化を伴って単斜晶系と正方晶系の可逆的な変態を起こすことが良く知られている。

【0005】それゆえ、冷却時に亀裂のない高ジルコニア溶融耐火物を得るためには、この変態に伴う体積変化をいかにしてガラス相に吸収させるかが大きな課題である。

【0006】この課題を解決するために、従来、いろいろとガラス相の改善について提案がされている。一般に高ジルコニア溶融耐火物は $ZrO_2$ と $Al_2O_3$ と $SiO_2$ を主原料とし、その他に少量の副原料を使用する。

【0007】これらの原料のうち、 $Al_2O_3$ と $SiO_2$ の全ては副原料と溶け合ってガラス相の大部分を形成する。また $ZrO_2$ の少量もこのガラス相に溶け込んでいる。したがって副原料は $Al_2O_3$ と $SiO_2$ とガラス相を形成し易い成分が選ばれる。このような副原料の代表的な成分は $Na_2O$ である。

【0008】副原料はガラス相の原料ともいえるので、従来よりガラス相を改善するために副原料の種類と、その添加量を調整することが行われる。

【0009】例えば、特開昭53-121012号公報では、 $SiO_2$ （シリカ、あるいは二酸化珪素ともいう）を1～4重量%、 $SiO_2$ の含有量に対する $Al_2O_3$ （アルミナ、あるいは酸化アルミニウムともいう）

の含有量の比（ $Al_2O_3/SiO_2$ ）を0.5～1.0とし、 $CaO$ （酸化カルシウム）と $MgO$ （酸化マグネシウム）を僅かに添加した組成を提案している。

【0010】その他に、特開昭56-129675号公報では、 $P_2O_5$ （五酸化二リン）を添加しガラス相を軟らかくする技術を提案している。

【0011】以上は製作時の亀裂を防止するためのガラス相の改善であるが、最近、電気溶融炉に対応できるような、高電気抵抗を持った高ジルコニア溶融耐火物も求められるようになってきた。

【0012】この要求に応えるために、例えば、特開昭62-59576号公報では、導電性の良いアルカリ金属酸化物の含有量を減少させ、代わりに $P_2O_5$ と $B_2O_3$ （三酸化二ホウ素）の添加を提案している。

【0013】また特開昭63-285173号公報では、 $Na_2O$ （酸化ナトリウム）に代えて、イオン半径の大きい $K_2O$ （酸化カリウム）、 $Rb_2O$ （酸化ルビジウム）、 $Cs_2O$ などのアルカリ金属酸化物やアルカリ土類金属酸化物の添加を提案している。

【0014】その他、特開平4-193766号公報でもアルカリ土類金属酸化物の添加を提案している。

【0015】また、最近では高電気抵抗の特性以外に熱サイクルに対する抵抗性の向上も求められるようになってきた。熱サイクルに対する抵抗性とは、製品に対しゆっくりとした昇温および冷却の熱負荷を繰り返してかけた際の、製品内部の経時変化に対する抵抗性である。熱サイクルに対する抵抗性の小さなものは、内部に化学変化を生じ、それが容積変化を伴って亀裂を生じる。

【0016】この要求に対し、特開平3-28175号公報では、 $P_2O_5$ の含有量を極端に制限することを提案している。

【0017】このように、従来の高ジルコニア溶融耐火物においては、作製時に割れのない耐火物を得ることや、高い電気抵抗を有する耐火物を得ることや、熱サイクルに対する抵抗性に優れた耐火物を得ることを目的として数多くの改善提案がなされてきた。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】このようにして高ジルコニア溶融耐火物は数々の技術的問題点を乗り越えて発達したが、多様なガラス溶解炉に、大規模に用いられるようになって、新たに、かつ深刻な問題点がでてきた。

【0019】すなわち、従来の高ジルコニア溶融耐火物を使用したガラス溶解炉は、築炉後の昇温途中で高ジルコニア溶融耐火物のコーナー部分が割れて飛んだり、炉内面として使用された高ジルコニア溶融耐火物の表面の一部が貝殻状となって剥がれたりする事故や、さらに重大な例としては、ペービングタイルとして使用された高ジルコニア溶融耐火物がほぼ全域にわたって爆発的に割れて飛散する事故が起きている。

【0020】以降、本発明では、このように耐火物の一

部が本体から分離する現象を総称して剥離と呼称する。

【0021】これらの問題点は、従来では使用例も少ないせいか、使用方法の未熟さに起因するものとして全く気付かれていなかった。

【0022】しかしながら、このような高ジルコニア溶融耐火物の昇温時の破損事故は、注意深い観察によると炉の設計が適切であり、また昇温速度も比較的ゆっくりとした範囲、例えば1時間当たり5℃～10℃である場合にも起きていた。

【0023】この現象の起き易さは昇温速度以外に製品の形状により差があるが、実用の炉では多様な形状の耐火物を使用せざるを得なく、昇温速度を極端に遅くしても全ての剥離現象を防止することはできなかった。

【0024】このように、従来の高ジルコニア溶融耐火物の多くは昇温に耐えられず加熱面に剥離現象を起こした。一般にガラス溶解炉では稼働中に起こった耐火物の事故は稼働中に補修することができない特徴を持つ。また一回の稼働時間が数年に及ぶので昇温初期の事故は被害が大きい。

【0025】これに対し、高ジルコニア溶融耐火物以外の溶融耐火物、例えばAZS系耐火物、コランダム系耐火物、 $\alpha$ - $\beta$ アルミナ系耐火物、ムライト系耐火物を使用した場合には、そのような事故が起こらない。したがって、前述の破損事故は、高ジルコニア溶融耐火物に特有な現象であると考えられる。

【0026】ガラス溶解炉に組み込まれた状態で、昇温された場合は、特に片面から加熱される場合が多いので、昇温による剥離現象が著しい。このような剥離による破損が起きた部分では、製品の厚みが局部的に薄くなる。深刻な場合は、厚みが最初の半分になり、設計時の寿命を著しく短くする。同様に破損が耐火物の角部に生じた場合は、隣り合う耐火物と作った目地部分に深い隙間を生じる。この隙間に溶融ガラスが浸透し、そこで深い侵食を起こすことによって炉全体の寿命を著しく短くする。また、このような隙間は、ストーンやコードの発生源となる。

【0027】このように従来の高ジルコニア溶融耐火物は未だ発達途上にあり、次々と問題点を克服してきたが、これらの改善点に加え、昇温時の剥離現象を克服しない限り大きな発展が望めないという問題に直面している。

【0028】本発明の目的は、このような従来の問題点を克服し、ガラス溶解炉に適した高ジルコニア溶融耐火物として、昇温時の熱膨張によって表面剥離を起こさない特徴、さらに高温で長時間、昇温、降温を繰り返しても組織が安定な特徴（熱サイクルによる亀裂に対する抵抗性が高いという特徴）、さらに高電気抵抗であるという特徴を同時に備えた高ジルコニア溶融耐火物を提供することである。

【0029】

【課題を解決するための手段】本願の第1発明は、化学成分として、 $ZrO_2$ の含有量が85～96重量%であり、 $SiO_2$ の含有量が3～8重量%であり、 $Al_2O_3$ の含有量が0.1～2重量%であり、 $B_2O_3$ の含有量が0.05～3重量%であり、 $BaO$ と $SrO$ と $MgO$ の含有量が合わせて0.05～3重量%であり、 $Na_2O$ の含有量が0.05重量%以上であり、かつ $Na_2O$ と $K_2O$ の含有量が合わせて0.05～1重量%であり、 $P_2O_5$ の含有量が0.2重量%以下であり、 $Fe_2O_3$ と $TiO_2$ の含有量が合わせて0.3重量%以下であることを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物を要旨とする。

【0030】また、本願の第2発明は、化学成分として、 $ZrO_2$ の含有量が90～95重量%であり、 $SiO_2$ の含有量が3～5.5重量%であり、 $Al_2O_3$ の含有量が0.1～1.5重量%であり、 $B_2O_3$ の含有量が0.05～2重量%であり、 $BaO$ と $SrO$ と $MgO$ の含有量が合わせて0.05～2重量%であり、 $Na_2O$ の含有量が0.05重量%以上であり、かつ $Na_2O$ と $K_2O$ の含有量が合わせて0.1～0.6重量%であり、 $P_2O_5$ の含有量が0.1重量%以下であり、 $Fe_2O_3$ と $TiO_2$ の含有量が合わせて0.3重量%以下であることを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物を要旨とする。

【0031】

【実施例】本発明では耐火物の表面部分に残る残留歪に着目し、所定の範囲の大きさに制御された残留歪が表面に残るように組成を改良した。同時に熱サイクルによる亀裂の発生に対する抵抗性が大きいこと、および高電気抵抗である特徴についても合わせ持つような新規な組成に改良した。

【0032】また、本発明においては、高ジルコニア溶融耐火物の表面に残留する残留応力は、80MPa以下の引張応力または50MPa以下の圧縮応力であることが好ましい。

【0033】また、高ジルコニア溶融耐火物を構成するガラス相の膨張係数は $30 \times 10^{-7} \sim 80 \times 10^{-7} / ^\circ C$ であることが好ましい。

【0034】また、化学成分の $K_2O$ の含有量が0.05～0.55%であり、電気抵抗が $150 \Omega \cdot cm$ 以上であることが好ましい。

【0035】従来の高ジルコニア耐火物の表面には製作時、残留応力として圧縮応力が残る場合と、引張応力が残る場合がある。

【0036】圧縮応力とは耐火物のある一点を考えた場合、その一点に集中するような向きに力がかかる場合である。逆に引張応力とは、その一点から外側へ発散するような向きに力がかかる場合をいう。

【0037】本発明では、表面の残留応力が圧縮応力の場合、それを一次圧縮応力とし、引張応力の場合、それ



を一次引張応力とする。また耐火物を炉壁に使用し、その表面を加熱する時、表面に熱膨張のために、新たに圧縮応力が発生する。この圧縮応力を二次圧縮応力とする。

【0038】耐火物を加熱した時に表面に加わる力を考えた場合、表面には一次圧縮応力または一次引張応力と二次圧縮応力の合力が作用する。適当な範囲の大きさに制御された一次圧縮応力と二次圧縮応力の合力は耐火物を破壊することはない。

【0039】しかし、制御されていない、過度に大きな合力は、耐火物の破壊に対する抵抗力を上回り破壊が起きる。このような破壊は外観上、耐火物の表面に垂直な浅い亀裂が発生する以外に、内部に表面に平行な平面状の亀裂が発生し最終的に剥離に至る。また、耐火物の角が欠ける場合は、やはり耐火物の内部に面状の亀裂が発生する。

【0040】これらの問題は、製作時になんら破損を生じなかった耐火物を対象としているが、一方、製作時、耐火物に過度の大きさの残留応力が発生する場合は、既にその時点で破損が生じ、製品とはならない。

【0041】この場合、過度に大きな一次引張応力が発生する場合は、耐火物の表面から内部に向かって垂直な亀裂が発生する。反対に過度に大きな圧縮応力が発生する場合は製品の表面から2～4cmの層が外側へ膨張するように膨れ、内部の部分との境界面に幅の広い亀裂が発生する。

【0042】本願第1発明および第2発明の構成によれば、その特徴の1部として、残留応力が適当な範囲にあるので製作時に亀裂や角欠けを発生することがない。また、この応力範囲が一次圧縮応力の場合、その大きさが0～50MPaに制御された範囲にあり、加熱を受けた時、剥離を起こすことがない。また、一次引張応力の場合は0～80MPaに制御された範囲にあるので、同様に加熱を受けた時に剥離現象を起こすことがない。

【0043】次に本発明の各成分の役割について説明する。 $ZrO_2$ の含有量は、85～96重量%、好ましくは90～95重量%である。 $ZrO_2$ が96重量%より多い場合は、製作の際に亀裂を起こし、85重量%より少ない場合は、使用の際に熔融ガラスに対する耐食性が劣る。

【0044】 $SiO_2$ の含有量は、3～8重量%、好ましくは3～5.5重量%である。 $SiO_2$ はガラス相を形成するための必須成分である。3重量%より少ない場合は、ガラス相を形成することができない。8重量%より多い場合は、熔融ガラスに対する耐食性が劣る。

【0045】 $Al_2O_3$ の含有量は、0.1～2重量%、好ましくは0.1～1.5重量%である。 $Al_2O_3$ は一次引張応力を小さくする働きがある。言い換えれば一次圧縮応力を大きくする働きがある。しかも熔融物の流れを良くする性質がある。0.1重量%より少ない

場合は、十分に残留応力を小さくすることができない。2重量%より多い場合は、過度に大きな一次圧縮応力となり、しかも安定したガラス相を形成できないので、製作時に亀裂が発生する。

【0046】 $Al_2O_3$ のように、本発明の高ジルコニア熔融耐火物の成分の中には添加すると一次引張応力を小さくする成分が含まれている。また、これらとは別に、添加すると一次圧縮応力を小さくする成分も含まれている。一次引張応力を小さくする成分を少しずつ耐火物に添加していくと、一次引張応力は徐々に小さくなり、やがて0となる。さらに添加すると一次圧縮応力に転ずる。逆に一次圧縮応力を小さくする成分を徐々に添加すると一次圧縮応力から一次引張応力に転ずる作用を持つ。

【0047】 $B_2O_3$ の含有量は、0.05～3重量%、好ましくは0.05～2重量%である。 $B_2O_3$ はガラス相、特に硼珪酸ガラスを形成するために必須の成分である。0.05重量%より少ない場合は、安定したガラス相ができないので製作時に亀裂が発生する。3重量%より多い場合は、残留応力として一次引張応力を過度に大きくし、製作時に亀裂が発生する。同様に、過度に添加する時の弊害として、高ジルコニア熔融耐火物に吸湿性を持たせ、それにより $H_3BO_4$ を形成し風化を生じて耐火物組織に悪い影響を与えるという現象を生じる。

【0048】 $BaO$ （酸化バリウム）、 $SrO$ （酸化ストロンチウム）、 $MgO$ の含有量は、合計で0.05～3重量%、好ましくは0.05～2重量%である。これらのアルカリ土類酸化物はガラス相を安定化する働きがある。0.05重量%より少ない場合は、安定なガラス相を形成できない。また、これらは高温で揮発量が少ないという特徴を持つ。このため、溶解時の正確な成分調整が容易であったり、高温で使用时も、ガラス相から揮発することがないので、いつまでもガラス相を安定に保つことができる。それゆえ、ジルコンなどの結晶を生成することがなく、熱サイクルに対して強い抵抗性を持つ。

【0049】このように、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $MgO$ は、必須成分であるが、合計の含有量が3重量%より多い場合は、残留応力として一次引張応力を過度に大きくする働きがあり、製作時に亀裂を発生させる。

【0050】また、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $MgO$ は少なくとも1種類を含有すれば良いが、2種類以上の任意のものを組み合わせて含有しても良い。しかし、それぞれの性質やガラス相の中での安定性を考慮すると、少なくとも $BaO$ を含有させることが好ましい。つまり、1種類を使用する場合は、 $BaO$ を優先的に含有させ、2種類以上を含有する場合は、 $BaO$ と $SrO$ 、あるいは $BaO$ と $MgO$ 、あるいは $BaO$ と $SrO$ と $MgO$ を組み合わせる含有させると効果的である。また、 $MgO$ に代えて

ZnOを使用することもできる。ZnOはガラス相の膨張係数を制御するのに有効であるが、1重量%を越えて含有すると、ZnO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶を形成して、ガラス相を失透させて亀裂を生じる。

【0051】さらに、BaO、SrO、MgOは電子用ガラス、例えばフォトマスク、ブラウン管ガラス、液晶用ガラスなどに含まれている場合が多い。したがって、電子用ガラスの溶解炉に本発明の耐火物を使用した場合、熔融ガラスと耐火物のガラス相の両方に同じ成分が含まれることから、イオンの拡散が起こりにくく、耐火物の侵食が遅くなるという利点を持つ。

【0052】P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量は、0.2重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下である。

【0053】P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、一次引張応力を小さくする働きがあり、さらにガラス相を軟らかくするため、製作時に割れがない耐火物を作るためには有効である。しかし、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同時に多量に添加すると低融点ガラスを形成し化学的な耐久性を極端に低下させる性質がある。こういった理由から0.2重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下が良い。

【0054】P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は0.2重量%を越えると、原料が吸湿性を帯び易く、その結果緻密な耐火物を作りにくい。さらに熱サイクルに対する抵抗性を低下させる性質がある。

【0055】特開平4-193766号公報には、高ジルコニア熔融耐火物がP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有すると耐火物の熱サイクルに対する抵抗が低下するとしているが、本発明のようにB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO、SrO、MgOを同時に添加する場合、0.2重量%を越えなければ、熱サイクルに対する抵抗が低下しない効果がある。その理由は、ガラス相の中でP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>がB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO、SrO、MgOと同時に存在すると、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が揮発しにくくなって成分が変化しないためと推定される。

【0056】Na<sub>2</sub>Oの含有量は、0.05重量%以上であり、かつNa<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oを合わせた含有量が、0.05~1重量%、好ましくは0.05~0.6重量%である。これらのアルカリ金属酸化物は、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同様に極めて安定な硼珪酸ガラスを形成するとともに残留応力として一次引張応力を小さくする働きがある。しかし、Na<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oの含量が1重量%より多い場合は、過度に一次圧縮応力を大きくし、その結果、熱サイクルに対する抵抗性を低下させる。

【0057】一次引張応力を小さくする成分として他に前述のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がある。しかし、その含有量には制限がある。それゆえ、Na<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oを添加せずにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>だけを含有せしめる場合は、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やアルカリ土類金属酸化物で発生する一次引張応力を十分に小さくできない。Na<sub>2</sub>OやK<sub>2</sub>Oの利用は、この点からも重要である。ただしNa<sub>2</sub>Oを含有せずにK<sub>2</sub>Oだけを含有する場合は、一次引張応力を小さくすることができな

い。

【0058】このように安定なガラス相を作るとともに、一次引張応力を小さくするためにNa<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oの適切な合計量が必要とされるが、高電気抵抗の耐火物を作るためには、それぞれについて、適当な範囲の含有量が重要である。

【0059】すなわち、高電気抵抗にするためには、Na<sub>2</sub>Oの含有量とK<sub>2</sub>Oの含有量をそれぞれについて、0.05~0.95重量%の範囲内にすることが好ましい。最も効果の大きいのは、Na<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oを等モル比で含有することである。

【0060】一般にガラスを電気熔融する場合は、溶解炉に使用する耐火物の電気抵抗は操作温度、例えば1500℃で120Ω以上が好ましいといわれている。本発明においてNa<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oの含有量を合計で0.05~1.0の範囲にするとこの条件を満たすことができる。さらにNa<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oの合計含有量を0.05~1.0の範囲にする場合、1500℃で150Ω以上の高電気抵抗を得ることができる。

【0061】TiO<sub>2</sub>およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、製作時に不純物として混入する。しかしこれらの成分は製作時の亀裂の発生に影響すること、これらを含んだ耐火物はガラスを汚染することなどの理由から含有量は合わせて0.3重量%を越えてはならない。また、これらの成分は圧縮応力を増加する作用を持つので、こういった見地から0.3%以下に制御されなくてはならない。

【0062】このように本発明によれば、適当な範囲の残留応力が得られ、その結果、加熱時に剥離現象を起こさない。この適当な範囲は80MPa以下の一次引張応力、または50MPa以下の一次圧縮応力であり、より好ましくは、60MPa以下の一次引張応力、または30MPa以下の一次圧縮応力である。

【0063】次に本発明にかかる高ジルコニア熔融耐火物の膨張係数について説明する。高ジルコニア熔融耐火物全体の膨張係数はガラス相と結晶相の膨張係数に影響される。これらのうち結晶相はジルコニアだけであり量もほぼ一定であるので、この部分が全体の膨張係数に及ぼす影響は一定である。そのためガラス相の膨張係数の変動が耐火物全体の膨張係数の変動として現れる。一方、膨張係数の大きさが最終的に耐火物の表面の残留応力の大きさを決める関係にある。それゆえ、耐火物の組成、膨張係数、表面の残留応力は互いにある関係にあるといえる。しかしこの関係を数式で表現することは困難である。

【0064】そこで本発明では適当な範囲の残留応力を得るためのガラス相の膨張係数を次のように規定する。すなわち、ガラス相の膨張係数は $30 \times 10^{-7} \sim 80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $40 \times 10^{-7} \sim 70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲である。これによって、諸特性、特に0.2℃/分程度の早い昇温速度

でも剥離現象を起こさない優れた高ジルコニア溶融耐火物を作ることができる。

【0065】実施例1～21

次に、本発明の実施例について説明する。

【0066】表1～3に、実施例1～21の高ジルコニ\*

\*ア溶融耐火物に含まれる化学成分とそれらの含有量を示す。

【0067】

【表1】

実 施 例	1	2	3	4	5	6	7
化 学 成 分							
(重量%) $ZrO_2$	86.1	91.2	91.6	92.5	92.6	92.8	93.2
$SiO_2$	6.6	4.6	5.2	4.6	3.2	4.3	3.1
$Al_2O_3$	2.0	1.2	0.8	0.6	0.8	0.8	0.6
$B_2O_3$	2.0	1.5	1.1	1.0	1.0	1.0	0.1
$BaO$	1.9	0.6	0.5	0.5	0.6	0.5	1.5
$SrO$	0.3	—	0.2	—	—	—	0.8
$MgO$	0.4	0.2	—	—	—	0.2	0.5
$CaO$	—	—	—	—	—	—	—
$ZnO$	—	—	—	—	0.3	—	—
$Na_2O$	0.2	0.5	0.3	0.5	0.1	0.05	0.1
$K_2O$	—	—	0.2	—	0.1	0.05	—
$P_2O_5$	—	—	—	—	—	—	0.1
$Fe_2O_3$	$\leq 0.3$	$\leq 0.3$	$\leq 0.3$	$\leq 0.3$	$\leq 0.3$	$\leq 0.3$	$\leq 0.3$
$TiO_2$							
残留応力 (MPa)	-19	+39	+42	+32	+15	-12	-1
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.1℃/分 昇温)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.2℃/分 昇温)	◎	○	○	○	◎	◎	◎
熱サイクルによる亀裂に対する抵抗性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1500℃の電気抵抗 ( $\Omega \cdot cm$ )	150	120	150	140	190	230	130
ガラス相の膨張係数 ( $\times 10^{-7}/^{\circ}C$ )	50	76	77	72	67	56	61
片面加熱試験	◎ 全く亀裂も剥離も発生しなかった ○ 少し亀裂が発生したが剥離しなかった × 剥離が発生した						
熱サイクル試験	◎ 亀裂が発生しなかった × 亀裂が発生した						

【0068】

【表2】

実施例	8	9	10	11	12	13	14
化学成分 (重量%)							
$ZrO_2$	93.4	93.8	94.1	94.2	94.4	94.8	95.1
$SiO_2$	4.1	4.3	3.5	3.4	3.2	3.3	3.5
$Al_2O_3$	0.7	0.3	0.4	0.6	0.5	0.2	0.1
$B_2O_3$	1.1	1.2	1.3	0.9	0.8	1.2	0.6
$BaO$	—	0.05	—	—	—	0.05	0.1
$SrO$	—	—	—	—	0.5	—	—
$MgO$	0.1	—	0.2	0.3	—	—	0.05
$CaO$	—	—	—	—	—	—	—
$ZnO$	—	—	—	—	—	—	0.1
$Na_2O$	0.4	0.05	0.1	0.1	0.15	0.05	0.05
$K_2O$	—	0.08	0.1	—	0.2	0.15	—
$P_2O_5$	—	—	—	—	—	0.2	0.1
$Fe_2O_3$	$\leq 0.3$	$\leq 0.3$	$\leq 0.3$	$\leq 0.3$	$\leq 0.3$	$\leq 0.3$	$\leq 0.3$
$TiO_2$							
残留応力 (MPa)	+39	-73	+16	-7	+27	+33	-48
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.1℃/分 昇温)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.2℃/分 昇温)	○	○	◎	◎	◎	○	◎
熱サイクルによる亀裂に対する抵抗性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1500℃の電気抵抗 ( $\Omega \cdot cm$ )	150	210	180	170	180	290	140
ガラス相の膨張係数 ( $\times 10^{-7}/^\circ C$ )	76	32	67	58	69	73	43
片面加熱試験	◎ 全く亀裂も剥離も発生しなかった ○ 少し亀裂が発生したが剥離しなかった × 剥離が発生した						
熱サイクル試験	◎ 亀裂が発生しなかった × 亀裂が発生した						

【0069】

【表3】



実施例	15	16	17	18	19	20	21
化学成分 (重量%)							
ZrO <sub>2</sub>	85.2	86.4	91.5	92.0	92.2	91.0	95.8
SiO <sub>2</sub>	7.9	7.2	4.2	4.1	3.6	5.1	3.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9	1.8	0.7	0.9	0.6	1.2	0.1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8	2.0	1.0	1.4	1.2	0.5	0.4
BaO	1.3	1.5	1.0	0.9	—	0.2	0.1
SrO	0.9	0.3	0.7	—	1.1	—	—
MgO	0.2	—	0.2	0.2	0.3	—	0.05
CaO	—	—	—	—	—	—	—
ZnO	—	—	0.2	—	—	1.0	0.1
Na <sub>2</sub> O	0.5	0.1	0.1	0.05	0.15	0.07	0.05
K <sub>2</sub> O	—	0.4	0.1	0.05	0.5	0.6	0.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	0.2	0.05	—	0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤0.3	≤0.3	≤0.05	≤0.2	≤0.3	≤0.3	≤0.3
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—
残留応力 (MPa)	-6	-20	-77	-30	+50	+25	-1
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.1℃/分 昇温)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.2℃/分 昇温)	◎	◎	○	◎	○	◎	◎
熱サイクルによる亀裂に対する抵抗性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1500℃の電気抵抗 (Ω・cm)	130	170	140	280	120	130	240
ガラス相の膨張係数 (×10 <sup>-7</sup> /℃)	50	52	29	49	80	70	60
片面加熱試験	◎ 全く亀裂も剥離も発生しなかった ○ 少し亀裂が発生したが剥離しなかった × 剥離が発生した						
熱サイクル試験	◎ 亀裂が発生しなかった × 亀裂が発生した						

表1～3の中で含有量の欄に記載の記号「—」は、0.05重量%未満の含有量を示し、実質的に含まないことを意味する。また、「≤0.3」は、0.3重量%以下の含有量を示す。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>については、それらの合計の含有量を示す。

【0070】各実施例の高ジルコニア溶融耐火物は、次のようにして製造された。

【0071】出発原料としてジルコンサンドを脱珪して得られた人工ジルコニアを用意し、この人工ジルコニアに、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、BaO、SrO、MgOなどを粉末原料として各実施例の所定の割合で加え、これらを混合した後、アーク電気炉で溶融し、用意した鋳型に鋳造しバイヤーアルミナの粉末中に埋没して室温になるまで徐冷した。このようにして表1～3の化学成分を有する各実施例の高ジルコニア溶融耐火物を製造した。

【0072】この時使用した鋳型は黒鉛製で製品部分の内寸法が100×150×350mmで、その上部に内寸法140×235×200mmの押し湯部分を一体に接続したものである。

【0073】徐冷後、製品部分をダイヤモンドソーによって押し湯部分から切り離して試験に使用した。そし

て、このような製品を各組成について複数個ずつ製作した。得られた試験耐火物はいずれも外観上亀裂もなく、また切断面にも引け巣が観察されなかった。

【0074】これらの試験耐火物について片面加熱試験、熱サイクル試験、残留応力測定、熱膨張率測定を行った。

【0075】片面加熱試験は次の方法で試験した。試験用耐火物を、そのままの状態試験片として利用し、用意した電気炉の炉床の上に150×350mmの面を上にして3個を隙間のないように並列にならべ、それらの周囲を断熱材で囲った。なお、この電気炉の炉床は耐火断熱煉瓦で構成されていた。次に試験片の上方に抵抗発熱体が位置するように設けた炉蓋をかぶせ、150×350mmの面を加熱した。このようにして、一回に3個ずつの試験片を試験した。

【0076】加熱条件として試験片の炉内側表面温度が常温から1000℃まで昇温する速度を0.1℃/分の場合と0.2℃/分の場合の2種類に設定した。この時の試験片の加熱面の破損の有無、つまり片面加熱時の破損の有無を観察した。その結果を表1～3に示す。表1～3において、記号「◎」は全く亀裂も剥離も発生しなかったことを示す。記号「○」は、少し表面に亀裂が発

生したが剥離しなかったことを示す。記号「×」は剥離が発生したことを示す。

【0077】残留応力の測定は試験耐火物をそのまま試験片にして150×350mmの表面における6箇所の測定点の残留応力について、歪ゲージを使った穿孔法によって測定した。

【0078】この測定方法は、書籍「残留応力の発生と対策」（米谷茂著、養賢堂発行）に記載のSOETE, VANCROMBURGGE法に基づいている。まず、試験片の150×350mmの1面を約1mm深さまで研磨した。研磨した面を観察し、歪ゲージを接着するのに支障となるような気孔にエポキシ樹脂を充填して、平滑な面とした。

【0079】次に、この平滑な面に測定点1箇所につき3枚の歪ゲージ（共和電業製ストレインゲージKFC-5-C1-11）をエポキシ樹脂で張り付けた。歪ゲージは長方形であり、この長手方向の中心線が互いに45度の角度となるように張り付けた。そして、この中心線が交わる位置に、直径25mmの貫通する孔を開けた。孔を開けた後、測定機（ミネベア株式会社製デジタル多点静ひずみ測定機DPU-100B）によって歪ゲージの歪を読み取った。この歪の測定値から計算式を用いて、残留応力を算出した。

【0080】その結果を表1～3に示す。ただし、残留応力が圧縮応力の場合は、その得られた測定値のうち絶対値の最大値に記号「+」をつけて示し、引張応力の場合は、その絶対値の最大値に記号「-」を付けて示す。

【0081】ガラス相の膨張係数は次のような方法で測

定した。まず分析機器であるEPMAによって試験耐火物のガラス相の化学成分を分析した。EPMAは電子線を試料に照射して、そこから発生する固有X線を分光し、微小部分の化学組成を求める装置である。得られた分析値をもとにして、分析したガラス相の化学成分と全く同じ化学成分となるように試薬を配合し、次いでこの配合物を白金ルツボ中で加熱溶解し、徐冷してガラス状固化物を得た。このようにして得たガラス状固化物を測定に適した形に加工して膨張係数を測定した。測定方法は、JIS R3102（ガラスの平均線膨張係数の試験方法）を使用した。その結果を表1～3に示す。

【0082】熱サイクルに対する抵抗性の試験を次のようにして行った。まず、試験耐火物から30×40×40mmの大きさの試験片を切り出した。次に、電気炉中で1250℃に60分間保持した後、800℃に60分間保持した。これを1回として20回繰り返した。そして、各試料について亀裂の有無を観察した。その結果を表1～3に示す。表1～3において記号「◎」は亀裂が発生しなかったことを示し、記号「×」は亀裂が発生したことを示す。

【0083】さらに、各試験耐火物について、1500℃における電気抵抗を測定した。その結果を表1～3に示す。

【0084】次に比較試験を行った。表4～5に比較例1～14の組成を示す。

【0085】

【表4】

比較例		1	2	3	4	5	6	7
化 学 成 分 (重量%)	ZrO <sub>2</sub>	93.4	94.7	93.6	95.4	96.1	92.0	90.6
	SiO <sub>2</sub>	3.9	2.6	4.5	3.5	2.6	6.1	6.1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	2.0	0.8	0.6	0.4	0.1	0.6
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	1.0	1.5
	BaO	—	—	—	—	—	0.25	—
	SrO	—	—	—	—	—	—	0.5
	MgO	—	—	—	—	—	—	—
	CaO	—	—	—	—	—	—	—
	ZnO	—	—	—	—	0.3	—	—
	Na <sub>2</sub> O	0.8	0.2	0.7	0.4	0.2	—	—
	K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	0.25	0.5
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5	0.3	—	—	—	—	—
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤0.1	≤0.2	≤0.3	≤0.3	≤0.4	≤0.3	≤0.2
	TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—
残留応力 (MPa)		+76	+56	+72	+64	+80	-85	-99
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.1℃/分 昇温)		×	×	×	×	×	×	×
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.2℃/分 昇温)		×	×	×	×	×	×	×
熱サイクルによる亀裂に対する抵抗性		×	×	◎	◎	◎	×	×
1500℃の電気抵抗 (Ω・cm)		310	310	95	145	180	180	160
ガラス相の膨張係数 (×10 <sup>-7</sup> /℃)		91	96	89	86	95	28	22
片面加熱試験      ◎ 全く亀裂も剥離も発生しなかった ○ 少し亀裂が発生したが剥離しなかった × 剥離が発生した  熱サイクル試験    ◎ 亀裂が発生しなかった × 亀裂が発生した								

【0086】

【表5】

比較例		8	9	10	11	12	13	14
化 学 成 分 (重量%)	ZrO <sub>2</sub>	92.1	92.3	94.2	94.2	92.9	94.8	92.2
	SiO <sub>2</sub>	3.7	4.1	3.6	3.5	4.8	3.6	3.6
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2	1.4	1.2	1.0	0.8	0.7	0.6
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	—	0.4	0.2	1.1	0.5	1.2
	BaO	0.6	1.1	0.2	0.6	—	—	—
	SrO	—	0.8	0.1	0.2	—	—	1.1
	MgO	—	—	—	—	—	—	0.3
	CaO	0.3	—	0.1	0.2	—	—	—
	ZnO	1.5	—	0.5	—	—	—	—
	Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	0.06	0.05	—
	K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	0.5	0.2	0.5
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.3
	TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—
残留応力 (MPa)		-94	-83	-85	-84	-69	-75	+7
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.1℃/分 昇温)		×	×	×	×	◎	◎	◎
片面加熱時の剥離に対する抵抗性 (0.2℃/分 昇温)		×	×	×	×	○	○	○
熱サイクルによる亀裂に対する抵抗性		◎	◎	◎	◎	×	×	×
1500℃の電気抵抗 (Ω・cm)		220	200	190	200	220	120	365
ガラス相の膨張係数 (×10 <sup>-7</sup> /℃)		37	25	32	29	34	32	64
片面加熱試験      ◎ 全く亀裂も剥離も発生しなかった ○ 少し亀裂が発生したが剥離しなかった × 剥離が発生した  熱サイクル試験    ◎ 亀裂が発生しなかった × 亀裂が発生した								

各比較例について実施例と同じ手順で試験耐火物を作り、同様の試験を行った。比較例1～2は特開昭56-129675の組成に相当し、比較例3～5は特開平3-28175の組成に相当し、比較例6, 7は特開昭63-285173の組成に相当し、比較例8～11は特開平4-193766の組成に相当し、比較例12～14は特開昭62-59576の組成に相当する。

【0087】以上の試験により次の結論を得た。

【0088】実施例1～21は、耐火物の表面の残留応力が圧縮応力の場合、いずれも50MPa以下であり、また残留応力が引張応力の場合、いずれも80MPa以下であった。

【0089】また、ガラス相の膨張係数はいずれも $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 範囲内であった。

【0090】実施例1～21の耐火物の表面はこのように小さな範囲の残留応力を示すので、片面加熱試験で0.1℃/分の昇温速度で加熱を受けて膨張しても耐火物を破壊する程度の圧縮応力には到達しないので全く剥離現象を起こすこともなかった。

【0091】特に、実施例1, 5, 6, 7, 10～12, 14～16, 18, 20, 21は残留応力が30M

Pa以下の圧縮応力または50MPa以下の引張応力を示し、0.2℃/分の非常に早い昇温速度でも全く剥離現象を起こさなかった。

【0092】また昇温速度が0.2℃/分の場合、実施例2～4, 8, 9, 13, 17, 19は表面に少し亀裂が発生したが剥離には至らなかった。この程度はガラス溶解炉で十分使用することができる。したがって本発明の権利範囲である。

【0093】また組成が適当であるので熱サイクル試験でも亀裂を起こさなかった。特に実施例7, 14はP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を0.1%含有し、同様に実施例13は0.2%含有しているがどちらも熱サイクルによる亀裂の発生はなかった。

【0094】従来の技術ではP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は微量でも含有すると熱サイクルにより亀裂が発生するとされていたが、本発明の組成ではBaO, SrO, MgOなどのアルカリ土類金属酸化物がガラス相に入るためP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の弊害がなくなった。

【0095】同時に、このような組成範囲の場合、1500℃の電気抵抗はいずれも120Ω・cm以上と非常に高い値を示した。特に実施例1, 3, 5～6, 8～1



3, 16, 18, 21は $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{K}_2\text{O}$ の合計が0.1~0.5の範囲にあり、他の諸特性を全て同時に満たしながら $150\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の高電気抵抗を示した。

【0096】実施例1, 5~7, 10~12, 14~16, 18, 20, 21はガラス相の膨張係数が $40\times 10^{-7}/^\circ\text{C}\sim 70\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の範囲であり、0.2 $^\circ\text{C}/\text{分}$ の非常に早い昇温速度でも全く剥離を起こさなかった。

【0097】比較例

しかるに、比較例1~14の組成の場合はこのような諸特性の全てを同時に満たしているわけではなかった。

【0098】例えば、比較例3~5, 8~11は熱サイクル試験では亀裂を発生しなかったが、片面加熱試験で剥離現象を起こした。また比較例1~2, 6, 7は熱サイクル試験および、片面加熱試験の両方で剥離と亀裂を起こした。また12~14は片面加熱試験では問題なかったが熱サイクル試験で亀裂を発生した。

【0099】変形例

なお、本発明は、以上に説明した実施例に限定されるものではない。例えば、高ジルコニア溶融耐火物の表面を研磨したり、切断したりしたものも権利範囲に含む。一般にこのような加工によって表面の残留応力は幾分減少する傾向にある。

【0100】

【発明の効果】このように特許請求の範囲に示した組成の場合、製作時に亀裂が発生しない高ジルコニア溶融耐火物が得られることは勿論であるが、片面加熱時に剥離現象が発生しないこと、熱サイクル時に亀裂が発生しないこと、高電気抵抗であることなどの高ジルコニア溶融耐火物に求められる特性を全て同時に満たすことができる。

【0101】また、さらに不純物として $\text{P}_2\text{O}_5$ を含んだ原料を使用しても熱サイクルで亀裂を起こすことがない。したがって原料が安価であるという利点を有する。